

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Übersetzung der
europäischen Patentschrift
(17) EP 0 239 092 B1
(10) DE 37 89 985 T2

(51) Int. Cl. 5:
B 32 B 27/30
B 32 B 27/34
B 32 B 27/08

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)
26.03.86 JP 69586/86

(73) Patentinhaber:
Kuraray Co., Ltd., Kurashiki, Okayama, JP

(74) Vertreter:
Tauchner, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Heunemann,
D., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Rauh, P., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Hermann, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;
Schmidt, J., Dipl.-Ing.; Jaenichen, H., Dipl.-Biol.
Dr.rer.nat., 81675 München; von
Uexküll-Güldenband-Menzel, A., Dr.phil. (Ph.D.),
82166 Gräfelfing; Weinberger, R., Dipl.-Chem.Univ.
Dr.rer.nat.; Bublak, W., Dipl.-Chem. Univ.,
Pat.-Anwälte; Tremmel, H., Rechtsanw., 81675
München

(84) Benannte Vertragstaaten:
BE, DE, FR, GB, IT, NL, SE

(54) Äthylenvinylalkoholkopolymer enthaltende mehrschichtige Struktur.

(72) Erfinder:
Negi, Taichi, Kurashiki-City, JP; Hirofuji, Satoshi,
Kurashiki-City, JP; Tanaka, Nobuo,
Nishinomiya-City, JP; Kawai, Syuji, Kurashiki-City,
JP

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

EP-B-0239 092
(87 10 4395.6)
KURARAY Co., LTD.
u.Z.: W 365 EP

Ethylenvinylalkoholcopolymer enthaltende mehrschichtige Struktur

Die vorliegende Erfindung betrifft eine warm gezogene, mehrschichtige Struktur mit einer Schicht einer Zusammensetzung, die ein Ethylenvinylalkoholcopolymer umfaßt (nachstehend als EVOH bezeichnet) und ganz besonders eine bei hoher Geschwindigkeit warm gezogene mehrschichtige Struktur, die weder Löcher noch Risse, noch ungleichmäßige Abschnitte aufweist und ausgezeichnete Gasabdichtungseigenschaften besitzt.

Es wurde gefunden, daß EVOH sich für Folien zur Verpackung eignet, z.B. von Lebensmitteln, besonders Lebensmitteln, bei denen die Verpackung Abdichtungseigenschaften gegen Sauerstoff benötigt, oder für andere Produkte, deren Geschmack erhalten werden soll. Jedoch ist eine Folie, die allein aus EVOH besteht, nicht zäh genug und besitzt keine wirksamen Abdichtungseigenschaften gegen Wasser und Feuchtigkeit.

Um diese Nachteile zu überwinden, wurde EVOH in Form einer mehrschichtigen Struktur verwendet, die durch Laminierung eines thermoplastischen Harzes, wie Polypropylen und Polystyrol, und verschiedener heißversiegelter Schichten, die durch Ionomere und Ethylenvinylacetatcopolymere dargestellt werden, erhalten wird.

Wenn mehrschichtige Strukturen (Feinfolien, Folien, Külbel, usw.), die nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, zu z.B. Gefäßen verarbeitet werden, besonders wenn das Ziehen bei einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt von EVOH ausgeführt wird, werden oft kleine Hohlräume, Risse oder ungleichmäßige Abschnitte in der EVOH-Schicht erzeugt, die die Sauerstoffabdichtungseigenschaften des erzeugten Gefäßes ernsthaft beeinträchtigen. Außerdem ist das Aussehen

eines solchen Gefäßes schlecht. Deshalb kann EVOH in dieser Form kaum als Stoff, z.B. für Lebensmittelgefäße, verwendet werden.

Um z.B. die Erzeugung kleiner Löcher oder Risse beim Warmziehen der EVOH-Schicht zu vermeiden, wurden verschiedene Weichmacher in das EVOH eingemischt (JP-A-88067/78 und 20345/84) und Polyamidharze wurden mit EVOH gemischt (JP-A-Nrs. 141785/77 und 154755/83, 36412/83). Jedoch waren die erhaltenen Ergebnisse nicht zufriedenstellend. Der Grund dafür bestand darin, daß die Weichmacher, die z.B. Hydroxygruppen und aromatische Sulfonamide enthalten, in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile von EVOH, verwendet werden mußten, um die Eigenschaften beim Warmziehen zu verbessern. Das brachte jedoch viele Probleme, wie bedeutend schwächere Gasabdichtungseigenschaften und geringere Klebkraft der EVOH-Schicht an andere Harzschichten, möglicherweise durch Auslaufen der Weichmacher. Deshalb wurde ein solches System als ungeeignet angesehen.

Ein anderes bekanntes Verfahren umfaßt die Mischung von Polyamidharzen mit EVOH, wobei ihm Flexibilität verliehen wird und seine Herstellungseigenschaften verbessert werden. Dieses Verfahren ist Gegenstand vieler Patentanmeldungen (z.B. JP-B-24277/69 und 24813/85, JP-A-129035/83, JP-B-38897/84 und JP-A-36412/83). Während die Polyamide jedoch die Formbarkeit beim Warmziehen bei hoher Geschwindigkeit verbessern können, liefern sie geformte Produkte, die eine Anzahl von gelähnlichen Stoffen einschließen, die durch eine schnelle chemische Umsetzung mit EVOH entstehen konnten. Die Polyamide sind auch durch ihre deutliche Färbung unbefriedigend für die Verwendung. Außerdem offenbaren die JP-A-161453/85 und 163952/85 Mischungen von EVOH und einem Polyamidharz mit einem relativ niedrigen Gelgehalt und geringer Färbung. Das Warmziehen bei niedriger Geschwindigkeit schien gute Produkte ohne Risse, Löcher und ohne ungleichmäßige Abschnitte zu ergeben. Jedoch, wie es durch das Aussehen der Produkte nahegelegt und durch die Messungen bestätigt wurde, schwanken die Werte der Gasabdichtungseigenschaften stark,

möglichsterweise da das System ungenügend verträglich mit EVOH ist. Ferner muß angenommen werden, daß die Produkte Löcher, die kaum mit dem bloßen Auge erkennbar sind, haben. Außerdem verändern sich die Werte der Gasabdichtungseigenschaften zunehmend mit zunehmender Geschwindigkeit der Heißstreckmaschine und als Ergebnis besitzen die auf diese Weise hergestellten Gefäße keine zuverlässigen Gasabdichtungseigenschaften mehr.

In der FR-A-2335407 wird ein geformtes Gefäß bereitgestellt, dessen Wand aus einem thermoplastischen, in mindestens einer Richtung auf der Wandfläche ausgerichtetem Harz besteht, wobei die Gefäßwand im wesentlichen aus einer Schicht einer Mischung besteht, die größtenteils aus einer Mehrzahl von schmelzextrudierten thermoplastischen Harzen zusammengesetzt ist. Jedes dieser thermoplastischen Harze besitzt einen besonderen Löslichkeitsparameter und eine besondere Sauerstoffpermeabilität, vergleiche Patentanspruch 1. Eines der thermoplastischen Harze ist ein Ethylenvinylalkoholcopolymer mit einem Ethylengehalt von 25 bis 50 Mol-%, vergleiche Patentanspruch 2. Ein anderes thermoplastisches Harz schließt mindestens ein Harz, ausgewählt aus Homopolyamiden und Copolyamiden mit 3 bis 30 Amidgruppen, pro 100 Kohlenstoffatomen im Molekül, ein, vergleiche Patentanspruch 3. Die beiden Harztypen werden in einem Gewichtsverhältnis von 90:10 bis 10:90 gemischt, vergleiche Patentanspruch 8. Ferner wird ein Gefäß mit einer Wand bereitgestellt, das aus einer mehrschichtigen Struktur zusammengesetzt ist, die mindestens eine Schicht einer Mischung umfaßt, die aus einer Vielzahl von schmelzextrudierbaren thermoplastischen Harzen zusammengesetzt ist und mindestens eine Schicht, die aus einem feuchtigkeitsbeständigen thermoplastischen Harz zusammengesetzt ist, vergleiche Patentanspruch 12.

Es ist deshalb eine wichtige Aufgabe, ein EVOH zu entwickeln, das gute und einheitliche Gasabdichtungseigenschaften besitzt, d.h. das keine Löcher, Risse, uneinheitliche Abschnitte beim Warmziehen bei hoher Geschwindigkeit erzeugt

und das sich deshalb zur Herstellung von Gefäßen mit guten Gasabdichtungseigenschaften eignet.

Wie vorstehend beschrieben, besitzt EVOH verschiedene ausgezeichnete Eigenschaften. Wenn es jedoch in Form eines Schichtstoffs mit einem thermoplastischen Harz zur Herstellung von Gefäßen oder dergleichen verwendet wird, ist die EVOH-Schicht verantwortlich dafür, daß sich Risse, Löcher und uneinheitliche Abschnitte zeigen, die die Gasabdichtungseigenschaften stark beeinträchtigen.

Deshalb haben die Erfinder der vorliegenden Anmeldung umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, um eine EVOH-Zusammensetzung zu entwickeln, die zur Herstellung von mehrschichtigen Gefäßen geeignet ist, die ausgezeichnete Gasabdichtungseigenschaften besitzt, da sie die ausgezeichneten Gasabdichtungseigenschaften, die EVOH besitzt, beibehält und die Entstehung von z.B. Rissen, Löchern und ungleichmäßigen Abschnitten in der EVOH-Schicht vermeidet, wenn der Schichtstoff, z.B. zu Gefäßen, verarbeitet wird. Die Erfinder haben somit die vorliegende Erfindung ausgeführt.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine warmgezogene mehrschichtige Struktur und insbesondere eine bei hoher Geschwindigkeit warm gezogene mehrschichtige Struktur, die eine Schicht umfaßt, die eine Zusammensetzung mit 70 bis 95 Gew.-% EVOH mit einem Ethylengehalt von 25 bis 60 Mol-% und einem Verseifungsgrad von mindestens 90%, und 5 bis 30 Gew.-% eines Polyamids, das ein aliphatisches Copolymer ist, das Capronamid als Hauptstruktureinheit enthält, wobei das Verhältnis der Anzahl der Methylengruppen zu der Anzahl der Amidgruppen der Gleichung entspricht:

$$6,6 \leq \text{CH}_2/\text{NHCO} \leq 10$$

das einen Schmelzpunkt von 110 bis 180°C besitzt und einen Schmelzindex von 0,1 bis 10 g/10 min. aufweist, und eine thermoplastische Harzsicht umfaßt, die auf mindestens einer Oberfläche dieser Schicht bereitgestellt wird, wobei

die thermoplastische Harzsicht in einem Temperaturbereich zum Warmziehen der nachstehenden Gleichung gezogen wird:

$$X - 10^\circ\text{C} \geq Y \geq X - 110^\circ\text{C}$$

wobei X den Schmelzpunkt ($^\circ\text{C}$) von EVOH darstellt und Y die Temperatur des Warmziehens bedeutet.

Eine warmgezogene mehrschichtige Struktur, bei der der Schmelzpunkt des aliphatischen Copolymerpolyamids 120 bis 170°C beträgt, wird bevorzugt.

Verschiedene Folien mit (einer) thermoplastischen Harzsicht(en) auf einer oder auf beiden Oberflächen der EVOH-Schicht werden durch ein Klebharz hergestellt. Wenn die Folien einmal zu Bechern oder Flaschen durch Wiedererhitzen und Streckbehandlungen verarbeitet wurden, kann nach dem Aussehen der Gefäße und durch Messen der Gasabdichtungseigenschaften festgestellt werden, ob die Herstellungs- und die Gasabdichtungseigenschaften gut sind oder nicht. Deshalb haben die Erfinder der vorliegenden Anmeldung verschiedene Weichmacher und Polymere mit EVOH gemischt und die Fabrikations- und die Abdichtungseigenschaften von EVOH gemessen. Ein gut gezogenes Produkt, das frei von Rissen, Löchern und ungleichmäßigen Abschnitten ist, schien erhalten worden zu sein, wenn ein Polyamidharz mit einem Schmelzpunkt von 110 bis 180°C und einem Schmelzindex von 0,1 bis 10 g/10 min mit EVOH trocken gemischt, durch eine Strangpresse schmelzgemischt und granuliert wurde, eine Folie durch Laminieren der (des) thermoplastischen Harze(s) auf einer oder beiden Oberflächen über ein Klebharz hergestellt wurde und die Folie wieder erhitzt und gezogen wurde. Wenn jedoch die Gasabdichtungseigenschaften des gezogenen Produkts gemessen wurden, wurde gefunden, daß sie, abhängig von den gemessenen Flächen, stark schwanken. Außerdem, wenn die Formungsgeschwindigkeit, d.h. die Geschwindigkeit des Ziehens im Einklang mit neueren Entwicklungen in den Produkteformverfahren, erhöht wurde und wenn die Folie bei hoher Geschwindigkeit gezogen wurde, verschlechterten sich die Gasabdichtungseigen-

schaften (mittlere Werte) und die Schwankungen in den gemessenen Flächen erhöhten sich mit der Ziehgeschwindigkeit.

Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung führten deshalb ausgedehnte Untersuchungen mit der EVOH-Polyamidmischung durch und fanden überraschenderweise und unerwartet, daß ein Schichtstoff, der durch Laminieren einer thermoplastischen Harzschicht auf eine Schicht einer Ethylenvinylalkoholcopolymer-Zusammensetzung erhalten wird, die durch Mischen von 5 bis 30 Gew.-% eines Polyamids, das ein aliphatisches Copolymer ist, das Capronamid als Hauptstruktureinheit enthält, wobei das Verhältnis der Anzahl der Methylengruppen zur Anzahl der Amidgruppen der Gleichung entspricht:

$$6,6 \leq \text{CH}_2/\text{NHCO} \leq 10$$

das einen Schmelzpunkt von 110 bis 180°C besitzt und einen Schmelzindex von 0,1 bis 10 g/10 min aufweist (der Schmelzindex bei 190°C unter einer Last von 2160 g in Übereinstimmung mit ASTM-D 1238-65T gemessen) mit EVOH erhalten wird, Gefäße mit sehr zuverlässigen Gasabdichtungseigenschaften liefert. Das heißt, diese Gefäße besitzen sehr einheitliche Gasabdichtungseigenschaften mit kaum irgendwelchen Schwankungen bei den an verschiedenen Flächen gemessenen Werten und sie zeigen keine Erzeugung eines Gels oder harter Stellen, die dazu neigen, sich während der Handhabung über einen langen Zeitraum zu bilden. Die Erfinder haben demgemäß die vorliegende Erfindung ausgeführt, die aus den später beschriebenen Beispielen ersichtlich wird.

In der JP-A-78749/79 wird auf Seite 6, Versuch Nr. 10, beschrieben, daß ein Einschichtfilm von EVOH, der mit einem aliphatischen Copolymer gemischt ist, in dem das CH_2/NHCO -Verhältnis 7,20 beträgt, schlechte Zieheigenschaften zeigte, da er beim Ziehen brach. Jedoch wird in dieser Veröffentlichung nicht die Feststellung offenbart, daß man, wenn ein thermoplastisches Harz, das auf die Schicht der Mischung laminiert wird und dieser Schichtstoff warm gezogen wird, besonders bei hoher Geschwindigkeit warm gezogen wird, die

ausgezeichneten Wirkungen, die vorstehend beschrieben sind, erzielen kann.

Es ist bisher nicht bekannt, warum gerade die aus EVOH-Polyamid zusammengesetzte Schicht die stark verbesserte Formbarkeit und die Gasabdichtungseigenschaften bereitstellt, wenn sie auf die thermoplastische Harzschicht laminiert wird und der Schichtstoff warm gezogen wird, besonders bei hoher Geschwindigkeit warm gezogen wird und warum sie das Entstehen kleiner Risse an der Schnittstelle der Zusammensetzung verhindert, so daß ein Gefäß mit ausgezeichneten und gleichmäßigen Gasabdichtungseigenschaften erhalten werden kann.

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend in weiteren Einzelheiten beschrieben.

Das in der vorliegenden Erfindung verwendete EVOH ist ein verseiftes Ethylenvinylalkoholcopolymer mit einem Ethylengehalt von 25 bis 60 Mol-%, vorzugsweise 25 bis 55 Mol-%, in dem die Vinylacetatkomponente einen Verseifungsgrad von mindestens 90%, vorzugsweise 95% oder mehr, besitzt. Wenn der Ethylengehalt auf weniger als 25 Mol-% abnimmt, nähert sich die Temperatur des geformten Produkts der Zersetzungstemperatur und das geformte Produkt wird Probleme bringen.

Andererseits werden die Gasabdichtungseigenschaften abnehmen, wenn der Ethylengehalt 60 Mol-% übersteigt und das werden entsprechend auch die Gasabdichtungseigenschaften des daraus hergestellten Gefäßes, das eine mehrschichtige Struktur besitzt. Die Gasabdichtungseigenschaften sind gleichfalls ungenügend, wenn EVOH verwendet wird, in dem der Verseifungsgrad der Vinylacetatkomponente geringer als 95% ist, besonders geringer als 90% ist, obwohl die aus diesem EVOH erhaltenen Gefäße beim Warmziehen nur ganz wenige oder auch keine Risse oder Löcher zeigen. Dieser EVOH besitzt vorzugsweise einen Schmelzindex von 0,1 bis 25 g/10 min, stärker bevorzugt 0,3 bis 20 g/min, wenn er bei 190°C unter einer Last von 2160 g, in Übereinstimmung mit ASTM-D 1238-65 T, gemessen wird.

Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Polyamid ist ein aliphatisches Copolymer, das Capronamid als Hauptstruktureinheit enthält und ein Verhältnis der Anzahl der Methylengruppen zu der Anzahl von Amidgruppen besitzt, das der Gleichung: $6,6 \leq \text{CH}_2/\text{NHCO} \leq 10$, vorzugsweise $6,8 \leq \text{CH}_2/\text{NHCO} \leq 9,5$, stärker bevorzugt $7,0 \leq \text{CH}_2/\text{NHCO} \leq 9,5$, am stärksten bevorzugt $7,3 \leq \text{CH}_2/\text{NHCO} \leq 9,5$, genügt. Beispiele für die andere Amidkomponente, die mit Capronamid copolymerisierbar ist, sind Laurinlactam (Nylon-12), Undecanamid (Nylon-11), Hexamethylensebacinamid (Nylon-6,10), Hexamethylenadipinamid (Nylon-6,6), ω -Aminoheptansäure (Nylon-7), ω -Aminopelargonsäure (Nylon-9), usw. Besonders wirksam sind Laurinlactam (Nylon-12), Hexamethylenadipinamid (Nylon-6,6) und ω -Aminopelargonsäure (Nylon-9). Jede dieser Amidkomponenten kann mit mindestens einer anderen davon verwendet werden.

Falls das Verhältnis der Anzahl von Methylengruppen zu der Anzahl von Amidgruppen, CH_2/NHCO , kleiner als 6,6 ist, können häufig Gelbildung und harte Stellen auftreten. Eine Folge davon ist schlechtes Aussehen, aber auch die Tatsache, daß die EVOH-Mischungsschicht beim Warmziehen bei hoher Geschwindigkeit an Stellen, bei denen Gelbildung und harte Stellen auftreten, bricht. Das beeinträchtigt die Gasabdichtungseigenschaften stark. Andererseits treten die Gelbildung und die harten Stellen kaum auf, wenn das Verhältnis von CH_2/NHCO größer als 10 ist und ein durch Ziehen bei hoher Geschwindigkeit erzeugtes Gefäß scheint von guter Qualität zu sein. Es besitzt jedoch Flächen mit schwacher Transparenz und die Gasabdichtungseigenschaften sind schlecht und sie schwanken stark. Der Grund dafür ist wahrscheinlich eine Anzahl von winzigen Löchern.

Es wurde nun gefunden, daß auch in Polyamiden, die der Gleichung $6,6 \leq \text{CH}_2/\text{NHCO} \leq 10$ entsprechen, die Herstellungseigenschaften abhängig von der Nylonart, nicht notwendigerweise verbessert werden. Als Ergebnis ausgedehnter Untersuchungen wurde gefunden, daß gute Gefäße aus einer mehrschichtigen Struktur mit gutem Aussehen, guten Gasabdich-

tungseigenschaften und ganz geringen Schwankungen der Gasabdichtungseigenschaften durch Verstrecken bei hoher Geschwindigkeit erhalten werden können, wenn die verwendeten Polyamide einen Schmelzpunkt (Temperatur der endothermen Hauptspitze des DSC, Abtastgeschwindigkeit, 10°C/min) von 110 bis 180°C und einen Schmelzindex von 0,1 bis 10 g/10 min, vorzugsweise 0,5 bis 9 g/10 min, besitzen.

Die Menge des zu EVOH zugegebenen Polyamids beträgt 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 25 Gew.-%. Wenn die zugegebene Menge geringer als 5 Gew.-% ist, werden die Herstellungseigenschaften nicht ausreichend verbessert, sondern Risse und Schwankungen können entstehen. Wenn die zugegebene Menge andererseits 30 Gew.-% übersteigt, nehmen die Gasabdichtungseigenschaften stark ab, so daß die daraus hergestellten Gefäße ungenügende Gasabdichtungseigenschaften besitzen.

Das Mischen von EVOH mit dem Polyamid ist nicht auf ein besonderes Verfahren beschränkt. Ein geeignetes Verfahren umfaßt das trockene Mischen von EVOH mit dem Polyamid, Granulieren der Mischung unter Verwendung eines Banbury-Mischers, einer Ein- oder Doppelschneckenstrangpresse und danach trocknen der Granulate. Wenn die Mischung heterogen ist oder Gelbildung und harte Stellen auftreten und den Mischungsvorgang stören, wird die EVOH-Mischungsschicht sehr wahrscheinlich brechen und sie kann beim Warmziehen ungleichmäßig werden. Deshalb ist es erwünscht, daß eine Strangpresse mit einem hohen Knetgrad verwendet wird, die Öffnung des Einfülltrichters mit N₂ abgedichtet wird und das Strangpressen unter Verwendung einer Strangpresse bei niedriger Temperatur nach dem Mischen, unter Erwärmen, ausgeführt wird. Ferner ist es erwünscht, daß nach dem Formen der gemischten Granulate zu einer Folie von 50 µm, unter Verwendung einer heißen Presse bei 220°C, die Nylonteilchen mit einem Durchmesser von 0,1 µm oder kleiner, vorzugsweise mit einem Durchmesser von 0,05 µm oder kleiner, in einer Menge von mindestens 50% anwesend sind.

Andere Additive, z.B. verschiedene Harze, Antioxidantien, Weichmacher und Färbemittel können reichlich in Bereichen verwendet werden, in denen, wenn sie eingemischt werden, die Wirkung und der Zweck der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt wird. Um die Harze gegen Hitze zu stabilisieren und das Auftreten von Gel zu vermeiden, ist das Einmischen von 0,01 bis 1 Gew.-% einer Verbindung vom Hydroxalkit-Typ oder einer sterisch gehinderten Verbindung des Phenoltyps oder einer sterisch gehinderten Verbindung des Amintyps als Stabilisator besonders vorteilhaft.

Das in der vorliegenden Erfindung verwendete thermoplastische Harz wird gezogen und bei der nachstehend definierten Temperatur geformt. Bevorzugte Beispiele für ein solches Harz schließen ein Polypropylenharz, Polystyrolharz, Polyamidharz, Polyvinylchloridharz, ein gesättigtes Polyesterharz, z.B. Polyethylenterephthalatharz, ein. Unter diesen sind das Polypropylenharz und Polystyrolharz am besten geeignet.

Wenn der Schmelzpunkt des EVOH und die Temperatur des thermoplastischen Harzes beim Warmziehen $X^{\circ}\text{C}$, beziehungsweise $Y^{\circ}\text{C}$, sind, dann ist die folgende Gleichung anzuwenden:

$$X - 10^{\circ}\text{C} \geq Y \geq X - 110^{\circ}\text{C}$$

Wenn Y höher als $(X-10)^{\circ}\text{C}$ ist, erweicht EVOH und schmilzt beim Warmziehen, so daß die Produkte im allgemeinen auch ohne Einmischen eines Additivs geformt werden können. Wenn andererseits Y niedriger als $(X-110)^{\circ}\text{C}$ ist, wird die Glasübergangstemperatur (T_g) des thermoplastischen Harzes niedriger als die Raumtemperatur, so daß die Form des geformten Produktes bei Raumtemperatur sehr instabil ist und stark zu Änderungen des Umfangs neigt, was nicht zweckentsprechend ist.

Die mehrschichtige Struktur kann nach einem Verfahren erhalten werden, daß das Laminieren der EVOH-Zusammensetzung auf das thermoplastische Harz nach einem Strangpreßlaminierverfahren, einem Trockenlaminierverfahren, einem kombiniert-

ten Strangpreß-Laminierverfahren, einem kombinierten Strangpreß-Folienherstellungsverfahren, z.B. Blockbeschickungs- oder Multi-Mehrzweckverfahren, einem kombinierten Strangpreß-Rohrherstellungsverfahren, einem kombinierten Einspritzverfahren und verschiedenen Lösungsbeschichtungsverfahren, umfaßt, wobei ein Laminat erhalten wird, danach Wiedererhitzen und Ziehen des Laminats in einem Temperaturbereich unterhalb des Schmelzpunktes von EVOH unter Verwendung, z.B. einer ein tiefes Vakuum erzeugenden Maschine oder eines zweiachsig ziehenden Gebläses; oder unter Verwendung eines Verfahrens, das das Behandeln des vorstehenden Laminats (Folie oder Film) mit einer zweiachsig ziehenden Maschine und Warmziehen umfaßt; oder eines Verfahrens, das das zweiachsige Ziehen der EVOH-Zusammensetzung und des thermoplastischen Harzes und Ziehen während des kombinierten Einspritzens umfaßt.

Es gibt ferner keine besondere Begrenzung der Dicke der mehrschichtigen Struktur. Wenn jedoch die Formbarkeit und die Kosten in Betracht gezogen werden, ist der Anteil der Dicke der EVOH-Schicht zur gesamten Dicke geeigneterweise etwa 2 bis 20%. Für die Ausführung der mehrschichtigen Struktur sind die Schicht des thermoplastischen Harzes / die Schicht der EVOH-Zusammensetzung / die Schicht des thermoplastischen Harzes, die Schicht der EVOH-Zusammensetzung / die Schicht des Klebeharzes / die Schicht des thermoplastischen Harzes und die Schicht des thermoplastischen Harzes / die Schicht des Klebeharzes / die Schicht der EVOH-Zusammensetzung / die Schicht des Klebeharzes / die Schicht des thermoplastischen Harzes typisch. Außerdem kann ein wiedergewonnenes Produkt der mehrschichtigen Struktur gemäß der vorliegenden Erfindung auch in jede der Schichten eingeschüttet werden; alternativ kann eine wiedergewonnene Schicht getrennt bereitgestellt werden. Wenn die thermoplastischen Harzsichten an die beiden äußeren Schichten bereitgestellt werden, können die Harze verschieden voneinander sein oder es können die gleichen Harze sein. Das hier verwendete Klebeharz bezieht sich auf jedes Harz, das geeignet ist, bei

Temperaturen, die niedriger als der Schmelzpunkt von EVOH sind, gezogen und geformt zu werden, und das die Schicht der EVOH-Zusammensetzung an die thermoplastische Harzschicht binden kann. Bevorzugte Kleber sind Polyolefine (z.B. Polyethylen, Polypropylen), Ethylenvinylacetatcopolymeren, Ethylenacrylsäureester-(z.B. Methylester, Ethylester)-Copolymeren mit zugesetzten oder darauf gepropften ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren Anhydriden (z.B. Maleinsäureanhydrid).

In der vorliegenden Erfindung bezieht sich die warmgezogene mehrschichtige Struktur auf Gefäße, wie Becher oder Flaschen oder Folien oder Feinfolien, die durch Warmziehen, wie vorstehend beschrieben, erhalten werden. Ferner bezieht sich "Hitze" oder "Erhitzen" auf jedes Verfahren, bei dem die mehrschichtige Struktur auf Temperaturen, die zum Warmziehen notwendig sind, für einen bestimmten Zeitraum gehalten wird und die Verarbeitung der mehrschichtigen Struktur auf diese Weise, so daß sie thermisch im wesentlichen einheitlich ist; vom Standpunkt der Durchführbarkeit wird ein Verfahren zum Erhitzen und Erhalten der thermischen Einheitlichkeit durch verschiedene Heizgeräte bevorzugt.

Der Hitze- oder Erhitzungsvorgang kann zur gleichen Zeit, wie das Ziehen, oder davor ausgeführt werden. Ferner bezieht sich der Ausdruck "Ziehen" auf ein Verfahren zum Formen der thermisch einheitlich erhitzen mehrschichtigen Struktur zu einem Gefäß, einem Becher, einer Folie oder einer Feinfolie durch z.B. eine Spannvorrichtung, eine Zugvorrichtung, ein angelegtes Vakuum oder Blasen. Es kann uniaxiales Ziehen oder biaxiales Ziehen (gleichzeitig oder aufeinanderfolgend) verwendet werden. Außerdem kann eine Zugvergrößerung und eine Ziehgeschwindigkeit passend in Übereinstimmung mit dem beabsichtigten Zweck ausgewählt werden, aber in der vorliegenden Erfindung bedeutet Ziehen bei hoher Geschwindigkeit ein Verfahren zur einheitlichen Erzeugung eines Gefäßes oder einer Feinfolie bei einer Ziehgeschwindigkeit (eine Flächenvergrößerung beim Ziehen in

(%)/min) von $5 \times 10^5\%$ / min oder mehr, aber das geformte Produkt ist nicht immer notwendigerweise ausgerichtet.

Obwohl in der vorliegenden Erfindung der Feuchtigkeitsgehalt der Schicht der EVOH-Zusammensetzung, die ein Bestandteil der mehrschichtigen Struktur ist, während des Ziehens nicht besonders kritisch ist, liegt sie vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 10%, und stärker bevorzugt von 0,01 bis 5%.

Die auf diese Weise erhaltene warmgezogene mehrschichtige Struktur der vorliegenden Erfindung ist frei von Löchern, Rissen und örtlich beschränkten ungleichmäßigen Stellen in der Schicht der EVOH-Zusammensetzung, so daß die Gasabdichtungseigenschaften sehr gut sind. Folglich liefert die mehrschichtige Struktur sehr gute Gefäße mit fast gleichmäßigen Gasabdichtungseigenschaften, die für Lebensmittel oder für Stoffe, deren Geschmack erhalten werden soll, geeignet sind.

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend in weiteren Einzelheiten unter Bezugnahme auf die Beispiele, ohne auf sie eingeschränkt zu werden, beschrieben.

Beispiele

Beispiel 1

EVOH (EVAL-EP-F101®, hergestellt von Kuraray Co., Ltd.) mit einem Ethylengehalt von 31 Mol-%, einem Verseifungsgrad von 99,4% und einem Schmelzindex (MI) von 1,3 g/10 min wurde mit 15% Nylon-12,6 (Schmelzpunkt (Schmp.) 155°C, MI = 4,0, CH₂/NHCO = 7,4), das eine Capronamideinheit von 49 Gew.-% enthält, gemischt. Das Gemisch wurde bei 200°C in einem N₂-Strom einer Strangpreßgranulierung unter Verwendung einer Doppelschnecken-typ-Strangpresse, mit einer Öffnung von 40 Ø, unterworfen. Die erhaltenen Granulate wurden 8 Stunden bei 80°C getrocknet. Die Granulate wurden in eine kombinierte Blockbeschichtungstyp-Strangpreßvorrichtung gebracht, um eine Verbundfolie von 5 Schichten, hergestellt aus 3 Harzarten, zu formen.

Die Folie bestand aus zwei äußeren Polypropylen-(Noblen MA-6®, hergestellt von Mitsubishi Chemical Industry Co., Ltd.)-Schichten, jede von 800 µm, zwei Klebharzschichten (Modec P-300F®, ein Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polypropylen, hergestellt von Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), jede von 50 µm und der vorstehenden Schicht der EVOH-Zusammensetzung von 50 µm als der inneren Schicht (Kern). Die auf diese Weise erhaltene Folie wurde dem Vakuumformen (Ziehgeschwindigkeit $9 \times 10^5\text{%/min}$) unterworfen und anschließend heiß bei 155°C geformt (SPPF-Formung). Das geformte Produkt war geeigneterweise transparent und zeigte weder Risse noch ungleichmäßige Stellen. Die Gasabdichtungseigenschaften des Gefäßes wurden bei 20°C und 65% relativer Feuchtigkeit (10/50 Model, hergestellt von Mocon Co., Ltd.) gemessen; sie wurden als sehr gut ausgewiesen, d.h. $0,5 \text{ cm}^3 \times 20 \text{ } \mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24 \text{ Std.} \times 101325 \text{ Pa (atm)}$ und waren sehr einheitlich [$R(\text{cm}^3 \times 20 \text{ } \mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24 \text{ Std.} \times 101325 \text{ Pa (atm)} = \text{der maximale Wert} - \text{der minimale Wert}]$, da die Schwankung in den Meßdaten von 20 Mustern klein war, nämlich $0,1 \text{ cm}^3 \times 20 \text{ } \mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24 \text{ Std.} \times 101325 \text{ Pa (atm)}$. Das Gefäß besaß gute Gasabdichtungseigenschaften.

Beispiel 2

Eine Folie wurde auf ähnliche Weise, wie im Beispiel 1, hergestellt, außer daß die zwei äußeren Schichten nicht aus Polypropylen, sondern aus Polystyrol (Styrol ET-61®, hergestellt von Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.) hergestellt wurden und die Klebharzschichten nicht aus Modec P-300F®, sondern aus Mersen M-5420® (Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Ethylenvinylacetatcopolymer, hergestellt von Toyo Soda Co., Ltd.) gefertigt wurden. Die Folie wurde dem Vakuumdruckformen (Ziehgeschwindigkeit bei $9 \times 10^5\text{%/min}$) bei 130°C unterworfen. Das geformte Produkt besaß ein gutes Aussehen und zeigte weder Risse noch ungleichmäßige Abschnitte. Die Messung der Gasabdichtungseigenschaften des Gefäßes ergab $0,6 \text{ cm}^3 \times 20 \text{ } \mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24 \text{ Std.} \times 101325 \text{ Pa (atm)}$ ($20^\circ\text{C}, 65\%$ relative Feuchtigkeit). Die Schwankung (R) der Gasab-

dichtungseigenschaften von 10 Mustern war klein und zwar $0,2 \text{ cm}^3 \times 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24 \text{ Std.} \times 101325 \text{ Pa (atm)}$. Folglich besaß das Gefäß gute Gasabdichtungseigenschaften.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine Folie auf ähnliche Weise, wie im Beispiel 2, hergestellt, außer daß das Polyamid nur in einer Menge von 4 Gew.-% und nicht 15 Gew.-% verwendet wurde. Das auf diese Weise erhaltene Gefäß besaß viele Risse und zeigte an vielen Stellen ungleichmäßige Abschnitte. Außerdem waren die Werte der Gasabdichtungseigenschaften in der Höhe von $5 \text{ cm}^3 \times 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24 \text{ Std.} \times 101325 \text{ Pa (atm)}$ und das Gefäß konnte nicht verwendet werden.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde eine Folie auf ähnliche Weise, wie im Beispiel 2, hergestellt, außer daß Nylon-6,12 (Schmp. = 180°C , MI = 4, $\text{CH}_2/\text{NHCO} = 10,5$), das 5 Gew.-% Capronamid enthielt, verwendet wurde. Das geformte Produkt besaß ein sehr gutes Aussehen und hatte im wesentlichen keine Risse, harte Stellen und ungleichmäßige Abschnitte. Die Gasabdichtungseigenschaften von 20 Mustern zeigten jedoch im Durchschnitt Werte in Höhe von $1,2 \text{ cm}^3 \times 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24 \text{ Std.} \times 101325 \text{ Pa (atm)}$ und eine Schwankung in Höhe von $5,3 \text{ cm}^3 \times 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24 \text{ Std.} \times 101325 \text{ Pa (atm)}$. Folglich besaß das Gefäß keine befriedigenden Gasabdichtungseigenschaften.

Vergleichsbeispiel 3

Das Formgebungsverfahren wurde auf ähnliche Weise, wie im Vergleichsbeispiel 2, durchgeführt, außer daß die Formungsgeschwindigkeit der Vakuum-Druckformungsmaschine stark herabgesetzt war und die Ziehgeschwindigkeit auf $10^5\%/\text{min}$ eingestellt war. Das Aussehen (harte Stellen, Risse und uneinheitliche Abschnitte) des geformten Produkts zeigten einige Verbesserungen, verglichen mit Vergleichsbeispiel 2, und die Gasabdichtungseigenschaften (im Durchschnitt) betrugen $0,7 \text{ cm}^3 \times 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24 \text{ Std.} \times 101325 \text{ Pa (atm)}$ und wie-

sen eine beträchtliche Verbesserung auf. Das zeigt, daß die Formverarbeitbarkeit und die Gasabdichtungseigenschaften (Gleichmäßigkeit) stark von der Formungsgeschwindigkeit (Ziehgeschwindigkeit) abhängt. Ferner zeigt dieses Vergleichsbeispiel auch, daß die erhöhte Formungsgeschwindigkeit sehr wichtig zur Gewinnung eines Produkts von guter Qualität ist.

Vergleichsbeispiel 4

Das Formungsverfahren wurde auf ähnliche Weise, wie im Beispiel 2, durchgeführt, außer daß ein 6-Polyethernylonelastomer (Polyoxytetramethylencopolymer, Schmp. = 190°C, MI = 2, CH₂/NHCO = 8,3), das 61 Gew.-% Capronamid enthielt, verwendet wurde. Es wurden ungleichmäßige Stellen und Risse in dem durch starkes Ziehen geformten Produkt bemerkt. Während die Gasabdichtungseigenschaften von 20 Mustern als zufriedenstellend festgestellt wurden, da der gemessene durchschnittliche Wert 1,0 cm³ x 20 µm/m² x 24 Std. x 101325 Pa (atm) betrug, hatten die Schwankungen eine Größe von 4,5 cm³ x 20 µm/m² x 24 Std. x 101325 Pa (atm). Folglich besaß das Gefäß ungenügende Gasabdichtungseigenschaften.

Beispiel 3

Das Formungsverfahren wurde auf ähnliche Weise, wie im Beispiel 2, ausgeführt, außer daß der verwendete EVOH einen Ethylengehalt von 44 Mol-%, einen Verseifungsgrad von 99,5% und einen Schmelzindex (190°C) von 5,4 g/min (EVAL-EP-E-105®, hergestellt von Kuraray Co., Ltd.) besaß. Das geformte Produkt hatte ein gutes Aussehen und war frei von Rissen und ungleichmäßigen Abschnitten. Die Werte der Gasabdichtungseigenschaften wurden mit 1,7 cm³ x 20 µm/m² x 24 Std. x 101325 Pa (atm) (20°C, 65% relative Feuchtigkeit) festgestellt und die Schwankung bei 20 Mustern war gering und lag bei 0,2 cm³ x 20 µm/m² x 24 Std. x 101325 Pa (atm). Folglich besaß das Gefäß gute Gasabdichtungseigenschaften.

Beispiel 4

Das Formungsverfahren wurde auf ähnliche Weise, wie im Beispiel 1, durchgeführt, außer daß das Nylon im EVOH durch Nylon-12,6 (Schmp. = 178°C, MI = 4,0, CH₂/NHCO = 8,8) ersetzt wurde, das 25 Gew.-% der Capronamideinheit enthielt. Das geformte Produkt hatte ein gutes Aussehen und war frei von Rissen und ungleichmäßigen Abschnitten. Die Gasabdichtungseigenschaften dieses Gefäßes wurden bei 20°C und 65% relativer Feuchtigkeit gemessen. Der erhaltene Wert betrug 0,7 cm³ x 20 µm/m² x 24 Std. x 101325 Pa (atm). Ferner wurde die Schwankung [R(cm³ x 20 µm/m² x 24 Std. x 101325 Pa (atm) = der maximale Wert — der minimale Wert)] der Gasabdichtungseigenschaften von 20 Mustern als klein, und zwar 0,2 cm³ x 20 µm/m² x 24 Std. x 101325 Pa (atm) festgestellt. Deshalb besaß das Gefäß gute Gasabdichtungseigenschaften.

Beispiel 5

Das Formungsverfahren wurde auf ähnliche Weise, wie im Beispiel 2, durchgeführt, außer daß das Nylon im EVOH durch Nylon-6,9 (Schmp. = 165°C, MI = 6,0, CH₂/NHCO = 6,7) ersetzt wurde, das 35 Gew.-% der Capronamideinheit enthielt. Das geformte Produkt hatte ein gutes Aussehen und war frei von Rissen und ungleichmäßigen Abschnitten. Die Gasabdichtungseigenschaften des Gefäßes besaßen einen Wert von 0,5 cm³ x 20 µm/m² x 24 Std. x 101325 Pa (atm) (20°C und 65% rel. Feuchtigkeit). Ferner war die Schwankung (R) der Gasabdichtungseigenschaften von 20 Mustern gering und zwar 0,1 cm³ x 20 µm/m² x 24 Std. x 101325 Pa (atm). Folglich besaß das Gefäß gute Gasabdichtungseigenschaften.

Vergleichsbeispiel 5

Das Formungsverfahren wurde auf ähnliche Weise, wie im Beispiel 2, durchgeführt, außer daß das Nylon im EVOH durch Nylon-6,9 (Schmp. = 195°C, MI = 6,0, CH₂/NHCO = 5,5) ersetzt wurde, das 80 Gew.-% der Capronamideinheit enthielt. Wenn aus einem Foliengrundstoff geformt wurde, zeigte die Folie eine Anzahl harter Stellen. Wenn diese Folie der Hitze-

mung unterworfen wurde, traten große Risse um die harten Stellen herum auf. Das Aussehen der auf diese Weise hergestellten Gefäße war schlecht. Ebenso waren die Gasabdichtungseigenschaften nicht gut, da der gemessene Wert $1,2 \text{ cm}^3 \times 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24 \text{ Std.} \times 101325 \text{ Pa (atm)}$ betrug. Die Schwankung (R) der Gasabdichtungseigenschaften von 20 Mustern lag in der Größe von $1,8 \text{ cm}^3 \times 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24 \text{ Std.} \times 101325 \text{ Pa (atm)}$. Deshalb konnte das Gefäß nicht verwendet werden.

Beispiel 6

Unter Verwendung einer Formungsmaschine mit kombiniertem Einspritzen und Warmblasformziehen, hergestellt von Nissei ASB Co. Ltd., wurden die im Beispiel 1 verwendeten Granulate der EVOH-Nylon-Mischung in ein Gefäß mit 3 Schichten, aus 2 Harzarten oder 5 Schichten, aus 2 Harzarten, zusammengesetzt aus Polyester ($[\eta] = 0,70 \text{ dl/g}$)/EVOH-Mischungsprodukt/Polyester ($[\eta] = 0,70 \text{ dl/g}$) zu einem Gefäß geformt. Das erhaltene Gefäß besaß gute Gasabdichtungseigenschaften ($0,05 \text{ cm}^3 \times 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24 \text{ Std.} \times 101325 \text{ Pa (atm)}$; $R = 0,01 \text{ cm}^3 \times 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24 \text{ Std.} \times 101325 \text{ Pa (atm)}$) ohne Unregelmäßigkeiten, wie eine rillenähnliche ungleiche Dicke, ungleichmäßige Abschnitte, Risse, Gelbildung, usw.

VergleichsBeispiel 6

Der EVOH wurde, wie im Beispiel 6, behandelt, es wurde aber nicht vorher, wie im Beispiel 6, mit Nylon gemischt. Die geformte Flasche zeigte rillenähnliche Ungleichmäßigkeiten in der Dicke und an vielen Stellen ungleichmäßige Abschnitte und konnte nicht verwendet werden.

EP-B-0 239 092
Kuraray Co., Ltd.

Patentansprüche

1. Warm gezogene mehrschichtige Struktur, umfassend eine Schicht aus einer Ethylenvinylalkoholcopolymerszusammensetzung, umfassend
70 bis 95 Gew.-% eines Ethylenvinylalkoholcopolymers, das einen Ethylengehalt von 25 bis 60 Mol-% und einen Verseifungsgrad von mindestens 90% besitzt, und 5 bis 30 Gew.-% eines aliphatischen Copolymerpolyamids, das Capronamid als Hauptstruktureinheit enthält, wobei das Verhältnis der Anzahl von Methylengruppen zu der Anzahl von Amidgruppen der Gleichung genügt:

$$6,6 \leq \text{CH}_2/\text{NHCO} \leq 10$$

das einen Schmelzpunkt von 110 bis 180°C besitzt und einen Schmelzindex von 0,1 bis 10 g/10 min aufweist, und eine thermoplastische Harzschicht, die auf mindestens einer Oberfläche dieser Schicht bereitgestellt wird, wobei das thermoplastische Harz in einem Temperaturbereich zum Warmziehen, der durch die nachstehende Gleichung angegeben wird:

$$X - 10^\circ\text{C} \geq Y \geq X - 110^\circ\text{C}$$

verstreckbar ist, wobei X den Schmelzpunkt (°C) von EVOH darstellt und Y die Temperatur zum Warmziehen wieder gibt.

2. Warm gezogene mehrschichtige Struktur nach Anspruch 1, in der das thermoplastische Harz ein Polystyrolharz, ein

Polypropylenharz, ein Polyvinylchloridharz oder ein Polyamidharz ist.

3. Warm gezogene mehrschichtige Struktur nach Anspruch 1, in der das thermoplastische Harz ein Polystyrolharz ist.
4. Warm gezogene mehrschichtige Struktur nach Anspruch 1, in der das thermoplastische Harz ein Polypropylenharz ist.
5. Warm gezogene mehrschichtige Struktur nach Anspruch 1, in der das Verhältnis der Anzahl von Methylengruppen zu der Anzahl der Amidgruppen der Gleichung $6,8 \leq \text{CH}_2/\text{NHCO} \leq 9,5$ genügt.
6. Warm gezogene mehrschichtige Struktur nach Anspruch 1, in der das Verhältnis der Anzahl von Methylengruppen zu der Anzahl von Amidgruppen der Gleichung $7,0 \leq \text{CH}_2/\text{NHCO} \leq 9,5$ genügt.
7. Warm gezogene mehrschichtige Struktur nach Anspruch 1, in der der Schmelzpunkt des aliphatischen Polyamidcopolymers im Bereich von 120 bis 170°C liegt.
8. Warm gezogene mehrschichtige Struktur nach Anspruch 1, in der der Schmelzindex des aliphatischen Polyamidcopolymers 0,5 bis 9 g/10 min beträgt.
9. Warm gezogene mehrschichtige Struktur nach Anspruch 1, die durch pneumatisches Vakuum-Tiefziehen eines extrudierten Laminats erhalten wird.
10. Warm gezogene mehrschichtige Struktur nach Anspruch 1, die durch Ziehen bei einer Ziehgeschwindigkeit von $5 \times 10^5\%/\text{min}$ erhalten wird.

11. Warm gezogene mehrschichtige Struktur nach Anspruch 1, in der die Schicht einer Zusammensetzung, die ein aliphatisches Polyamidcopolymer und ein Ethylenvinylalkoholcopolymer umfaßt, die mittlere Schicht bildet und die Schichten aus thermoplastischem Harz an beiden Oberflächen der mittleren Schicht, gegebenenfalls mit einer Klebschicht, die zwischen die mittlere Schicht und die Oberflächenschichten gelegt wird, bereitgestellt werden.